

L1 ANSWER 1 OF 1 CAPLUS COPYRIGHT 2002 ACS

AN 2000:199348 CAPLUS

DN 132:209006

TI Recovery of sulfone-containing fluoropolymer from composite ion exchange membranes

IN Uematsu, Nobuyuki; Hoshi, Nobuto

PA Asahi Chemical Industry Co., Ltd., Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 6 pp.

CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
	-----	----	-----	-----	-----
PI	JP 2000086809	A2	20000328	JP 1998-258621	19980911 <--
OS	MARPAT 132:209006				
AB	The title process consists of dipping the composite membranes in F-contg. alcs. [e.g., 2-(perfluorohexyl)ethanol] to dissolve the sulfone-contg. fluoropolymers [e.g., copolymer of CF <sub>2</sub> =CF <sub>2</sub> and CF <sub>2</sub> =CFOCF <sub>2</sub> CF(CF <sub>3</sub> )O(CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> F] and sep. from the other fluoropolymers [e.g., PTFE, copolymer of CF <sub>2</sub> =CF <sub>2</sub> and CF <sub>2</sub> =CFOCF <sub>2</sub> CF(CF <sub>3</sub> )O(CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Me].				

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-86809

(P2000-86809A)

(43) 公開日 平成12年3月28日 (2000.3.28)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 J 11/08	CEW	C 0 8 J 11/08	4 F 3 0 1
	Z A B		Z A B

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-258621

(22) 出願日 平成10年9月11日 (1998.9.11)

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 植松 信之

岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 星 信人

岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内

Fターム(参考) 4F301 AA18 BF03 BF08 CA09 CA12  
CA15

(54) 【発明の名称】 スルホン酸基を有する含フッ素ポリマーの回収方法

(57) 【要約】

【課題】 カルボン酸基を有する含フッ素ポリマーとスルホン酸基を有する含フッ素ポリマーの各々1種以上の含フッ素ポリマーから成る複層型含フッ素イオン交換膜からスルホン酸基を有する含フッ素ポリマーの回収方法を提供する。

【解決手段】 複層型含フッ素イオン交換膜を、一般式  $X (CF_2)_a (CH_2)_b OH$  (式中、XはH又はFを表し、aとbは、 $a \geq 2$ 、 $b \geq 1$  及び  $4 \leq a + b \leq 18$  を満たす整数である。) または  $(CF_3)_2 CF (CF_2)_c (CH_2)_d OH$  (式中、cとdは、 $c \geq 0$ 、 $d \geq 1$  及び  $1 \leq c + d \leq 15$  を満たす整数である。) で示される含フッ素アルコール中に浸漬してスルホン酸基を有する含フッ素ポリマーを溶出させ、該ポリマー溶液を経て回収する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 カルボン酸基を有する含フッ素ポリマーとスルホン酸基を有する含フッ素ポリマーの各々1種以上の含フッ素ポリマーから成る複層型含フッ素イオン交換膜を、一般式〔1〕または〔2〕で示される含フッ素アルコール中に浸漬してスルホン酸基を有する含フッ素ポリマーを溶出させ、該ポリマー溶液を経て回収することを特徴とする、スルホン酸基を有する含フッ素ポリマーを主成分とするポリマーの回収方法。

## 【化1】



(式中、XはH又はFを表し、aとbは、 $a \geq 2$ 、 $b \geq 1$ 及び $4 \leq a + b \leq 18$ を満たす整数である。)

## 【化2】



(式中、cとdは、 $c \geq 0$ 、 $d \geq 1$ 及び $1 \leq c + d \leq 15$ を満たす整数である。)

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、塩化アルカリの電解による塩素及び水酸化アルカリの製造に使用された複層型含フッ素イオン交換膜からスルホン酸基を有する含フッ素ポリマーを主成分とするポリマーの回収方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】複層型含フッ素イオン交換膜は、塩化アルカリを電解して塩素及び水酸化アルカリを製造する場合の電解槽の隔膜として使用されている。ここで用いられるイオン交換膜には、高い電流効率、低い電解電圧、取り扱い時及び電解中に損傷しない程度の高い強度等が要求される。かかる要求を満たすために種々の提案がなされており、電気抵抗は高いが高電流効率を示すカルボン酸基からなる層、及び低い電気抵抗を有するスルホン酸基からなる層の複層構造を有する含フッ素イオン交換膜が有用であり、現在の主流になっている。

【0003】しかしながら、機械的損傷あるいは使用中の膜内の不純物の蓄積のために性能が低下した複層型含フッ素イオン交換膜は、化学的には何ら劣化していないにもかかわらず、使用後、廃棄されているのが通常である。従って、高価なポリマーの有効利用及び廃棄物削減の観点から、これらの使用済ポリマーを回収、再使用することは極めて有意義なことである。

【0004】これまでに、使用済の含フッ素イオン交換膜から溶媒を使って含フッ素ポリマーを溶出、回収する方法としては、例えば特公表昭56-501394号公報に、スルホン酸基またはカルボン酸基をもつ含フッ素

ポリマーからなる含フッ素イオン交換膜において、含フッ素ポリマーのイオン交換基をフルオライド型またはエステル型に転化させた後、特定のパーフルオロ化合物の低分子量ポリマーやポリフルオロケロシン等のフッ素系溶媒に溶解させる方法が提示されているが、含フッ素ポリマーのイオン交換基をフルオライド型またはエステル型に転化しなければならず、その転化工程は非常に煩雑である。また、その対象が単一の含フッ素ポリマーからなるイオン交換膜であるので、カルボン酸基を有する含フッ素ポリマーとスルホン酸基を有する含フッ素ポリマーの各々1種以上の含フッ素ポリマーから成る複層型含フッ素イオン交換膜から、各含フッ素ポリマーに分離することができない。

【0005】また、特公平3-14860号公報には、カルボン酸基及び／又はスルホン酸基をもつ2種以上の含フッ素ポリマー層からなる複層型含フッ素イオン交換膜を酸型又はアルカリ型に転化した後、水溶性有機溶媒中に浸漬させ、各含フッ素ポリマーを剥離、溶出させ、該溶出液から含フッ素ポリマーを回収する方法が提示されている。しかしながら、実際の塩化アルカリの電解等に使用されている、当量重量が $910 \text{ g/e q}$ 以上のスルホン酸基を有する含フッ素ポリマーと、当量重量が $1000 \text{ g/e q}$ 以上のカルボン酸基を有する含フッ素ポリマーの複層型含フッ素イオン交換膜では、該公報の条件では各含フッ素ポリマー層に剥離せず、また、このような高い当量重量を有する含フッ素ポリマーを溶出させるには、オートクレーブ中、沸騰溶媒で数時間から1昼夜加熱を継続する必要がある、プロセスとして実用的な方法ではなかった。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来の欠点を解消した、カルボン酸基を有する含フッ素ポリマーとスルホン酸基を有する含フッ素ポリマーの各々1種以上の含フッ素ポリマーからなる複層型含フッ素イオン交換膜から、スルホン酸基を有する含フッ素ポリマーを主成分とするポリマーの回収方法を提供しようとするものである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、カルボン酸基を有する含フッ素ポリマーとスルホン酸基を有する含フッ素ポリマーの各々1種以上の含フッ素ポリマーから成る複層型含フッ素イオン交換膜を、一般式〔1〕または〔2〕で示される含フッ素アルコール中に浸漬してスルホン酸基を有する含フッ素ポリマーを溶出させ、該ポリマー溶液を経て回収することを特徴とする、スルホン酸基を有する含フッ素ポリマーを主成分とするポリマーの回収方法である。

## 【0008】

## 【化3】



【0009】(式中、XはH又はFを表し、 $a \geq 2$ 、 $b \geq 1$ 及び $4 \leq a + b \leq 18$ を満たす整数である。)

【0010】

【化4】



【0011】(式中、 $c$ と $d$ は、 $c \geq 0$ 、 $d \geq 1$ 及び $1 \leq c + d \leq 15$ を満たす整数である。)

以下、本発明を詳細に説明する。本発明で用いられる複層型含フッ素イオン交換膜は、カルボン酸基を有する含フッ素ポリマーとスルホン酸基を有する含フッ素ポリマーの各々1種以上の含フッ素ポリマーから形成される。カルボン酸基を有する含フッ素ポリマーは下記一般式【3】及び【4】のそれぞれから選ばれた少なくとも2種類の単量体の共重合体をけん化することで得られる。

【0012】

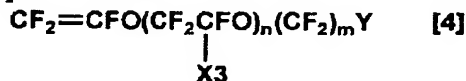
【化5】



【0013】(式中、X1、X2は、それぞれ-F、-Cl、-H又は-CF<sub>3</sub>を表す。)

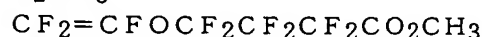
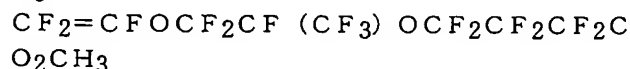
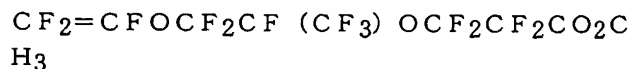
【0014】

【化6】



【0015】(式中、X3は-F又は-CF<sub>3</sub>、 $m$ は1～3の整数、 $n$ は0、1又は2、Yはアルカリ性媒体中にて加水分解されカルボン酸基となる前駆体基であり、カルボン酸エステル基-COOR (R:炭素数1～4の低級アルキル基)、シアノ基-CN、酸ハライド-COZ (Z:ハロゲン原子)の中から選ばれる。)

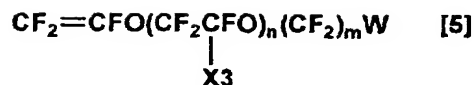
通常、好適には一般式【3】で示される単量体としては、 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ が例示され、一般式【4】で示される単量体としてはカルボン酸エステル基が採用され、代表例としては下記のもの为例示される。



単量体【3】及び【4】の共重合組成比により決定される当量重量は1000～1600g/eqの範囲で選ばれる。スルホン酸基を有する含フッ素ポリマーは上記一般式【3】及び下記一般式【5】のそれぞれから選ばれた2種類の単量体の共重合体をけん化することで得られる。

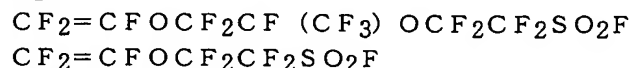
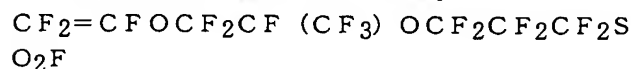
【0016】

【化7】



【0017】(式中、X3は-F、又は-CF<sub>3</sub>、 $m$ は1～3の整数、 $n$ は0、1又は2、Wはアルカリ性媒体中にて加水分解されスルホン酸基となる前駆体基であり、ハロゲン化スルホニル基-SO<sub>2</sub>X4 (X4は-F、-Cl、-Brから選ばれる。)、あるいはスルホン酸エステル基-SO<sub>3</sub>R (Rは炭素数1～4の低級アルキル基)から選ばれる。)

通常好適には下記式により例示されるスルホニルフルオリド基を持った単量体が用いられる。



単量体【3】及び【5】の共重合組成比により決定される当量重量は910～1200g/eqの範囲で選ばれる。

【0018】複層型含フッ素イオン交換膜は上記含フッ素ポリマーであって、通常イオン交換膜の種類及び交換容量の大きさを変えた2種以上の組合せを使用することによって得られる。すなわち、カルボン酸基を有する含フッ素ポリマーとスルホン酸基を有する含フッ素ポリマーとを各々1種以上の組合せで、各々のポリマーフィルムを好ましくは加熱、圧着して積層することによって得られる。カルボン酸基を有する含フッ素ポリマーまたはスルホン酸基を有する含フッ素ポリマーを2種以上用いる場合は、交換容量の大きさを変えたものが用いられ、また、両者をブレンドした層が設けられる場合もある。

【0019】2種以上の含フッ素ポリマー層を有する複層膜の好ましい例としては、スルホン酸ポリマー層/カルボン酸ポリマー層からなる2層膜、スルホン酸ポリマー層/第1のカルボン酸ポリマー層/第2のカルボン酸ポリマー層からなる3層膜、カルボン酸ポリマー層/第1のスルホン酸ポリマー層/第2のスルホン酸ポリマー層からなる3層膜、第1のカルボン酸ポリマー層/第2のカルボン酸ポリマー層/第1のスルホン酸ポリマー層/第2のスルホン酸ポリマー層からなる4層膜、カルボン酸ポリマー層/カルボン酸ポリマーとスルホン酸ポリマーのブレンド層/スルホン酸ポリマー層からなる3層膜等があげられる。それぞれのポリマー層の厚みは、通常5～500μmの間で適宜採用される。

【0020】これらの複層型含フッ素系イオン交換膜は、実際の取り扱い強度、寸法安定性、長期安定性を確保する上で強化材料により補強されている場合がある。かかる補強材としてはポリテトラフルオロエチレンなどの含フッ素ポリマーからなる布、網などの織物、不織布、フィブリル又は金属製のメッシュなどが使用され

る。

【0021】さらに必要に応じてその一方又は両方の表面に、ガス付着防止のための無機物のコーティング層を有していてもよい。該コーティング層は公知の方法にて実施することが可能であり、例えば特開平3-137136号公報に開示されている特定の無機酸化物の微細粒子をバインダーポリマー溶液に分散した液をスプレーにより塗布する方法が好適である。

【0022】一体化した積層物をアルカリで加水分解してイオン交換膜にする方法は公知の条件にて可能であるが、好ましい条件としては特開平3-6240号公報に開示されているように、水溶性有機化合物とMOH (M=アルカリ金属) を含む水溶液により転化される。このようにして作成された複層型含フッ素イオン交換膜は、塩化アルカリ水溶液を電解して塩素及び水酸化アルカリを製造する場合の電解槽の隔膜として使用され、使用後は化学的劣化がないにもかかわらず、これまではすべて廃棄されてきた。

【0023】本発明は、このように従来廃棄されてきた膜から溶出により有用なポリマーを回収する方法を提供するものである。本発明においては、使用済の複層型含フッ素イオン交換膜をフッ素アルコールに溶解させる場合、あらかじめ、イオン交換基をアルカリ型から酸型に転化させる。転化方法は公知の条件にて可能であるが、好ましくは1N以上の塩酸、硫酸、硝酸等の無機酸の水溶液中に膜を浸漬、又は攪拌させ、10~120℃で、30分~20時間行われる。

【0024】塩化アルカリ水溶液の電解用隔膜として長時間使用され、イオン交換膜内にCa、Mg、Fe等の無機物が蓄積されている場合、無機酸濃度は高い方が好ましく、より好ましくは2N以上、特に好ましくは3N以上の濃塩酸、濃硫酸、濃硝酸等の無機強酸中に膜を浸漬、又は攪拌させ、より好ましくは45~120℃で、30分~20時間行われる。この操作と同時にイオン交換基はアルカリ型から酸型に転化される。なお、必要に応じて膜中の有機物除去のために、オゾンや過酸化水素水などの過酸化剤を用いる場合がある。例えば、3%の過酸化水素水を用いて煮沸し、膜中の有機物除去を行う方法が挙げられる。本発明でスルホン酸基を有する含フッ素ポリマーの溶出に用いられる含フッ素アルコールは、下記一般式[1]または[2]で示されるものである。

【0025】

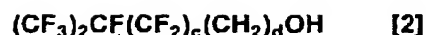
【化8】



【0026】(式中、XはH又はFを表す。aとbは、 $a \geq 2$ 、 $b \geq 1$ 及び $4 \leq a+b \leq 18$ を満たす整数である。)

【0027】

【化9】



【0028】(式中、cとdは、 $c \geq 0$ 、 $d \geq 1$ 及び $1 \leq c+d \leq 15$ を満たす整数である。)

含フッ素アルコールの具体例としては、6-(パーフルオロエチル)ヘキサノール、1H、1H-ヘプタフルオロブタノール、2-(パーフルオロブチル)エタノール、6-(パーフルオロブチル)ヘキサノール、2-(パーフルオロヘキシル)エタノール、3-(パーフルオロヘキシル)プロパノール、6-(パーフルオロヘキシル)ヘキサノール、2-(パーフルオロオクチル)エタノール、3-(パーフルオロオクチル)プロパノール、6-(パーフルオロオクチル)ヘキサノール、2-(パーフルオロデシル)エタノール、6-(パーフルオロ-1-メチルエチル)ヘキサノール、2-(パーフルオロ-3-メチルブチル)エタノール、6-(パーフルオロ-3-メチルブチル)ヘキサノール、2-(パーフルオロ-5-メチルヘキシル)エタノール、6-(パーフルオロ-5-メチルヘキシル)ヘキサノール、2-(パーフルオロ-7-メチルオクチル)エタノール、6-(パーフルオロ-7-メチルオクチル)ヘキサノール、2-(パーフルオロ-9-メチルデシル)エタノール、1H、1H、5H-オクタフルオロペンタノール、1H、1H、7H-ドデカフルオロヘプタノール、1H、1H、9H-ヘキサデカフルオロノナノール、1H、1H-パーフルオロ-1-ヘプタノール、1H、1H-パーフルオロ-1-オクタノール、1H、1H-パーフルオロ-1-ノナノール、1H、1H-パーフルオロ-1-デカノール、1H、1H-パーフルオロ-1-ドデカノール、1H、1H-パーフルオロ-1-テトラデカノール、1H、1H-パーフルオロ-1-ヘキサデカノール等が挙げられ、好ましくは一般式[1]中で整数aとbが $a \geq 3$ 、 $b \geq 1$ 、 $4 \leq a+b \leq 16$ を満たす含フッ素アルコール、又は一般式[2]中で整数cとdが、 $c \geq 1$ 、 $d \geq 1$ 、 $2 \leq c+d \leq 14$ を満たす含フッ素アルコール、より好ましくは一般式[1]中でX=F、整数aとbが $a \geq 4$ 、 $b \geq 2$ 、 $6 \leq a+b \leq 14$ を満たす含フッ素アルコールである。

【0029】本発明において含フッ素アルコールを用いて複層型含フッ素イオン交換膜から含フッ素ポリマーを溶出させる場合、該膜をフッ素アルコール溶媒中に浸漬し、必要に応じて攪拌させるか、または溶出を速めるために超音波照射や加熱をおこなってもよい。溶出に使用される複層型含フッ素イオン交換膜の重量は、含フッ素アルコールの重量に対し0.05重量%以上、好ましくは0.1~20重量%、溶出温度は0~250℃、好ましくは10~200℃、溶出時間は1分以上、好ましくは10分~24時間である。本発明の溶出条件では、スルホン酸基を有する含フッ素ポリマーの溶解性が、カルボン酸基を有する含フッ素ポリマーよりも高いため

に、常圧での溶出処理で、複層型含フッ素イオン交換膜から、スルホン酸基を有する含フッ素ポリマーを主成分とするポリマーと、カルボン酸基を有する含フッ素ポリマーを主成分とするポリマーとに容易に分離することができる。なお、スルホン酸基を有する含フッ素ポリマーを主成分とするポリマーとは、スルホン酸基を有する含フッ素ポリマーを70wt%以上、より好ましくは80wt%以上、さらに好ましくは90wt%以上含有するものをいう。

【0030】かくすることにより、複層型含フッ素イオン交換膜は、上記一般式[1]又は[2]で示される含フッ素アルコールにより、溶出されるスルホン酸基を有する含フッ素ポリマーを主成分とするポリマーの溶液と、該含フッ素アルコールに溶解し難い、カルボン酸基を有する含フッ素ポリマーを主成分とするポリマー、無機酸に溶解しない無機酸化物から成る白色固形物、及び補強材とに分離され、これらの分離操作は、沈降分離、遠心分離、あるいは濾過等が行われる。

【0031】上記で得られたスルホン酸基を有する含フッ素ポリマーを主成分とするポリマーの溶液は、様々な用途に使用可能である。たとえば、常圧または減圧下で該溶液の溶媒を留去するか、あるいはポリテトラフルオロエチレン等の多孔体に該溶液を含浸させることにより、電解用、透析用または燃料電池用などの任意の形状のフィルムを作ることができる。また既存の含フッ素ポリマーのフィルムのピンホールなどの損傷個所の修復、スパーサーネットなどの物体の表面被覆とするにも極めて便利である。

【0032】また、該溶液からポリマーを回収する別の方法としては、該溶液中に貧溶媒を添加し、ポリマーを沈析、分離させる方法がある。このようにして得られたスルホン酸基を有する含フッ素ポリマーを主成分とするポリマーは、電解用、透析用、燃料電池用などの膜、強酸性を利用した反应用触媒など、イオン交換基をもつ含フッ素ポリマーとして各種用途に使用できる。

【0033】

【発明の実施の形態】以下、実施例、比較例に基づいて本発明について詳細に説明する。

【0034】

【実施例1】複層型含フッ素イオン交換膜は、特開平5-98486号公報の実施例1に記載の方法で作成した。すなわち、 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ と $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ の共重合体で当量重量が1100g/eqのポリマー(A)、 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ と $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{SO}_2\text{F}$ の共重合体で当量重量が1080g/eqのポリマー(B)、ポリマー(B)と同じ構造で当量重量が1015g/eqのポリマー(C)、及びポリテトラフルオロエチレン(PTFE)製織布を準備し、ポリマー(A)(25μm)/ポリマー(B)(90μm)/PTFE

製織布/ポリマー(C)(40μm)の積層構造を有する複合膜を得た。さらに、ポリマー(B)をスルホン酸型にしたフッ素系重合体をバインダーとする酸化ジルコニウム層を、複合膜の両面に形成させた後、複合膜をけん化してナトリウム塩型のイオン交換膜にした。塩化ナトリウム水溶液中で150日間電解を行った後、槽から取り出した膜を濃塩酸中、60℃で2時間浸漬後、水洗してイオン交換基を酸型に変換した。膜を乾燥後、このイオン交換膜の一部2.00gに対し、2-(パーフルオロヘキシル)エタノール200gを加え、160℃で1時間加熱すると、溶液中にPTFE製織布とゲル状の白色固形物が沈降した。沈降分離により、PTFE製織布と白色固形物を各々分離した後、溶液をシャーレに移し、100℃の熱風乾燥器で溶媒を留去すると、ポリマーフィルム1.64gが得られた。得られたポリマーフィルムは酸処理により、当量重量が1080g/eqのスルホン酸基を有する含フッ素ポリマーで、IR測定によりカルボン酸基を有する含フッ素ポリマーを10重量%含むことがわかった。また、白色固形物はカルボン酸基を有する含フッ素ポリマーを主成分とするポリマーであった。

【0035】

【実施例2】ポリマー(B)の代わりに、 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ と $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_2\text{F}$ の共重合体で当量重量が1030g/eqのポリマー(D)、ポリマー(C)の代わりにポリマー(D)と同じ構造で当量重量が965g/eqのポリマー(E)を用いた以外は、実施例1と同様にしてイオン交換膜を得た。150日間の電解終了後、実施例1と同様にイオン交換基を酸型に変換後、イオン交換膜の一部1.04gに対し、2-(パーフルオロヘキシル)エタノール104gを加え、160℃で1時間加熱すると、溶液中にPTFE製織布とゲル状の白色固形物が沈降した。沈降分離により、PTFE製織布と白色固形物を各々分離した後、溶液をシャーレに移し、100℃の熱風乾燥器で溶媒を留去すると、ポリマーフィルム0.83gが得られた。得られたポリマーフィルムは酸処理により、当量重量が1020g/eqのスルホン酸基を有する含フッ素ポリマーで、IR測定によりカルボン酸基を有する含フッ素ポリマーを7重量%含むことがわかった。また、白色固形物はカルボン酸基を有する含フッ素ポリマーを主成分とするポリマーであった。

【0036】

【実施例3】実施例1と同じポリマー(A)、ポリマー(B)、ポリマー(C)、及びPTFE製織布より作成されたイオン交換膜について、4年間電解に使用した後、実施例1と同様の処理を行い、10.0gの膜から8.2gのポリマーフィルムが得られた。得られたポリマーフィルムは酸処理により、当量重量が1090g/eqのスルホン酸基を有する含フッ素ポリマーで、IR

測定によりカルボン酸基を有する含フッ素ポリマーを10重量%含むことがわかった。また、白色固形物はカルボン酸基を有する含フッ素ポリマーを主成分とするポリマーであった。

【0037】

【比較例1】2-(パーフルオロヘキシル)エタノールのかわりに、エタノールを用いて加熱還流した以外は実施例1と同様にして行ったが、各含フッ素ポリマーに剥離せず、一部ゲル化するのみであった。

【0038】

【比較例2】2-(パーフルオロヘキシル)エタノールのかわりに、エタノール/水の50/50(体積比)の混合溶液を用いて加熱還流した以外は実施例1と同様にして行ったが、各含フッ素ポリマーに剥離せず、一部ゲル化するのみであった。

【0039】

【比較例3】2-(パーフルオロヘキシル)エタノールのかわりに、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパノールを用いて加熱還流した以外は実施例1と同様にして行ったが、各含フッ素ポリマーに剥離せず、一部ゲル化するのみであった

【0040】

【発明の効果】本発明により、カルボン酸基を有する含フッ素ポリマーとスルホン酸基を有する含フッ素ポリマーの各々1種以上の含フッ素ポリマーから成る複層型含フッ素イオン交換膜から、スルホン酸基を有する含フッ素ポリマーを主成分とするポリマーと、カルボン酸基を有する含フッ素ポリマーを主成分とするポリマーとに分別回収することが可能となった。